

STUDY OF THE INFLUENCE ON THE COMBUSTION PROCESS OF HYDROGEN AND METHANE MIXTURES

Stefan Vuchev

University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia; E-mail: s.vuchev@mgu.bg

ABSTRACT. The report examines the impact on the combustion process of hydrogen-methane gas mixtures with increased hydrogen content. Hydrogen-methane co-firing is a key transition technology within the European Green Deal, aimed at decarbonising the energy sector and industry. By blending hydrogen with natural gas, carbon emissions are reduced while using the existing gas infrastructure. The report examines the combustion process of the gas mixture of methane and hydrogen in the ratio of 10-30% hydrogen content (H₂CNG) to methane, comparing it with the results of combustion of 100% methane. The main stoichiometric coefficients are taken into account, the values and parameters for calculation are determined, and the combustion products are compared at each concentration of the methane-hydrogen mixture, relative to 100% methane.

Key words: hydrogen, methane, Wobbe, burning, H₂CNG.

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО ВЪРХУ ПРОЦЕСА НА ГОРЕНЕ НА СМЕСИ ОТ ВОДОРОД И МЕТАН (H₂CNG)

Стефан Вучев

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София

РЕЗЮМЕ В доклада се разглежда влиянието върху процеса на горене на газови смеси от водород и метан с повишено съдържание на водород. Комбинираното изгаряне на водород и метан е ключова преходна технология в рамките на Европейската зелена сделка, насочена към декарбонизация на енергийния сектор и индустрията. Чрез смесването на водород с природен газ се постига намаляване на въглеродните емисии, като се използва съществуващата газова инфраструктура. Докладът разглежда процеса на изгаряне на газовата смес от метан и водород в отношение 10-30% съдържание на водород (H₂CNG) спрямо метана, като се прави съпоставка с резултатите от изгаряне на 100% метан. Отчитат се основните стехиометрични коефициенти, определят се стойностите и параметрите при изчисление, прави се съпоставка на продуктите на горенето при всяка концентрация на метано-водородната смес, спрямо 100% метан.

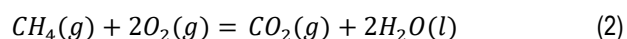
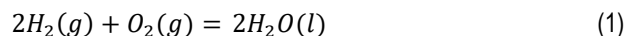
Ключови думи: водород, метан, горене, Воббе, H₂CNG.

Въведение

Постигането на целите на ЕС, заложи в „Зелената сделка“ за преминаване към въглеродна неутралност през 2050 г. и редуциране на въглеродните емисии към 2030 г., предвиждат внедряване на водорода като екологично чисто гориво и развиване на водородните технологии. Преходът към горива с ниско съдържание на въглерод ще се осъществява поетапно и планово като в първата си фаза се предвижда природният газ да продължи да бъде използван като гориво, но в газова смес с водород в отношение 10-30% съдържание на водород спрямо метана. Изгарянето на газо-водородната смес ще намали съдържанието на въглерод в продуктите на горенето, изхвърлени при процеса, но същевременно с увеличаването на водородните фракции в метана ще се променят химичните и енергийни характеристики на смесите. Изследването разглежда, сравнява и анализира резултатите при изгаряне 100% метан с тези на комбинирана 10-30% водород към метан газова смес и проследява промените на основните характеристики и показатели, влияещи върху процеса на горене. В изследването се разглежда оптимизацията на процеса на изгаряне на метана при обогатяването му с водород, промените в скоростта на протичане на процеса с увеличаване на водородното съдържание, промените в стойностите на индекса на Воббе, редукцията на азотните и въглеродни емисии и промените във височината на пламъка.

Горенето-пиролизата е контролируем окислителен процес, при който се отделя светлина и топлина. Екзотермичните реакции от този тип са процеси, които

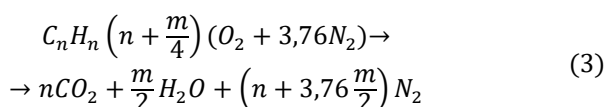
протичат с различни скорости и достигат различни топлинни стойности при промяна на процентното съдържание на обемните частици на участващите в процеса елементи. С добавянето на водород като трети участник в процеса на окисление на метана, ще се наруши стехиометричният баланс на реакцията, което ще повлияе значително върху характеристиките на протичането на процеса на горене. Това се дължи на физико-химичните свойства на водорода, чиято молекула е значително по-лека от тази на метана, но притежава по-висока висока стойност на топлина на изгаряне около 2,4 пъти спрямо метана. Средната специфичната топлина на метана е 50MJ/kg, докато на водорода е около 130MJ/kg при стандартни условия. По този начин при запазване на тегловото съотношение на окислената газовата смес, но с промяна в процентното съотношение на водорода към метана се постига по-висока топлина на изгаряне, което осезаемо променя енталпията (топлинния ефект) в термодинамичната система. Окислението на водорода (1), обаче протича със значително по-висока скорост на горене – 346 cm/s спрямо ламинарното горене на метана при 40 cm/s (2), с което неизбежно се увеличава скоростта на самия процес на изгаряне на метано-водородната смес.



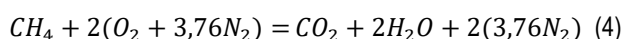
Следствие на по-високата скорост и по-високите температури се постига ускоряване и оптимизация на процеса на горене. Увеличаването на топлинните стойности способства за по-пълно изгаряне на участващите в горенето елементи, както и за намаляване на стойностите на образуваните въглеродни групи в изходните продукти от екзотермичната реакция.

Характеристика на газовата смес, фактори оказващи влияние на процеса на горене

Важно за описанието на процеса на изгаряне на газовата смес на метана и водорода е да се определи необходимото количество въздух за окисляване на газовата смес (O_{st}) за постигане на пълното изгаряне на участниците в процеса. За изгарянето на 1 kg CH_4 са необходими 17,16 kg въздух, докато за изгарянето на 1 kg H_2 са необходими 34,32 kg въздух (Байкалов и Раденков, 2024). За да бъдат обективни данните в изследването, „въздухът“, необходим за изгаряне, се разглежда като реална газова смес, която освен кислород (20,95%) и азот (78,08%), съдържа и други съединения в малки количества. Стойностите на кислорода и азота са приети съответно 21% и 79%. При тези изходни стойности моларното съотношение между двете съединения (O_2 и N_2) се счита за 3,76 в горната зависимост. Така стехиометрията на изгаряне на въглеводороди с окислител кислород се описва по следния начин (3), в която се стига до заключението, че за изгарянето на всеки мол гориво са необходими $(n+m/4)(1+3,76)$ мола въздух и води до $4,76(n+m/4)+m/4$ мола продукти на реакцията:



Вземайки предвид горната изведена стойност на съотношението на въздушната маса, уравнението (2) ще добие следния вид:



За изгаряне на водорода (1), вземайки предвид стойностите на моларното съотношение на въздушната смес, се получава:



Зависимостта в количествата въздух, необходими за пълното изгаряне на общата блендирана смес, се определя от коефициента на стехиометрично количество въздух (I_{st}), и коефициента на излишък на въздух (α), които са променливи величини и са зависими от разликата в съдържанието на водород в газовата смес.

Концентрацията на метан и водород е в 0-30% процентно съотношение на водорода към метана. В изследването се разглеждат три варианта на концентрация на водород в сместа: 10%, 20%, 30%, както и четвърти вариант с изгаряне на 100% природен газ. Това е необходимо с цел правилното и реално проследяване на стехиометрията на процеса, вземайки предвид различните стойности на стехиометричните показатели и коефициенти за всяка концентрация на газовата смес. За да се избегне

недостиг на окислител е необходимо да се определи необходимото количество въздух за окисляване на газовата смес (I_{st}), и съответно коефициентът на излишък на въздух (α), за да се избегне пренасищане и нарушаване на процеса. За определяне на стехиометричното съотношение на нужния за пълното окисление на газо-водородната смес въздух (L_{min}), се използва разликата в стойностите на тегловите отношения на моларната маса на кислорода във въздуха, метана и водорода. При CH_4 тя е 16,043 g/mol, за H_2 2,016 g/mol, молекулата на кислорода е два пъти по-голяма от тази на метана и с около 20% по-голяма от тази на водорода, но в същото време е 16 пъти по-тежка от водородната. При определяне на моларните съотношения приемаме следните стойности:

$$\begin{aligned} M(CH_4) &\approx 16 \text{ g/mol} \\ M(H_2) &\approx 2 \text{ g/mol} \\ M(O_2) &\approx 32 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

По този начин се определя, че за изгарянето на един 1 mol CH_4 са необходими 2 mol O_2 . В масово съотношение за 16 g CH_4 ще са необходими 64 g O_2 . Вземайки предвид процентното отношение от максимално 21% O_2 в състава на общата въздушна смес, $L_{min(CH_4)}$ за метана се определя с израза:

$$L_{min(CH_4)} = \left(\frac{m_a}{m_{f(CH_4)}} \right) = \frac{2 * (32 \frac{79}{21} * 28)}{2,016} \approx 17,1 \text{ kg} \quad (6)$$

В уравнение (7) по същата методика се определя необходимото количество въздух за пълното изгаряне на 1 kg H_2 . Важно е да се вземе предвид, че за изгарянето на един mol H_2 е необходимо 0,5 mol O_2 . В този случай уравнението ще има следния вид:

$$L_{min(H_2)} = \left(\frac{m_a}{m_{f(H_2)}} \right) = \frac{0,5 * (32 \frac{79}{21} * 28)}{2,016} \approx 34,3 \text{ kg} \quad (7)$$

Определяне на стехиометричното количество въздух за изгаряне спрямо обемните концентрации на H_2 и CH_4 в газо-водородната смес.

За определяне на необходимото количество въздух за пълно изгаряне на метана и на водорода поотделно, се прилага формула 8, като стехиометричните уравнения се умножават по моларните фракции в сместа (x). За да се определи нужното стехиометрично количество въздух L_{st} , за всяка една разглеждана концентрация на газовата смес, се взема предвид и моларната маса на въздуха M_{air} 4,76 mol (1 mol O_2 + 3.76 mol N_2).

$$L_{st} = (2 - 1,5x) * 4,76 \quad (8)$$

Чрез уравнения (9), (10), (11), са пресметнати стойностите на L_{st} , съответно за всяка различна концентрация на метана и водорода X в последователност 10%, 20% и 30% водород към метан.

$$L_{st} = (2 - 1,5 * 0,1) * 4,76 = 8,806 \text{ m3} \quad (9)$$

$$L_{st} = (2 - 1,5 * 0,2) * 4,76 = 8,092 \text{ m3} \quad (10)$$

$$L_{st} = (2 - 1,5 * 0,3) * 4,76 = 7,378 \text{ m3} \quad (11)$$

Използвайки гореизложената методика и получените топливни данни, се пресмятат данните за необходимите стехиометрични количества въздух L_{st} на въздушната маса за изгарянето на 1 m^3 от комбинираната газо-водородна смес.

Определяне на масовото съотношение Air-Fuel Ratio (AFR) (mass) на газовата смес

За правилното описание на процеса на изгаряне на газо-водородната смес е необходимо да бъде отчетен фактът, че водородът е значително-по-лек от метана, поради което обемното съотношение въздух-гориво значително се отличава от масовото съотношение въздух-гориво AFR_{mass} . Масовото количество въздух се определя по формула (12) и описва съотношението L_{st} към M_{air} и M_{fuel} .

$$AFR_{mass} = \frac{L_{st} \cdot m_{air}}{m_{fuel}} \quad (12)$$

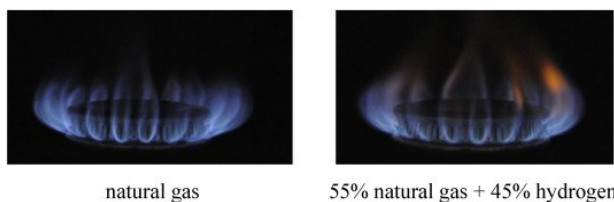
След заместване на резултатите от горните изчисления в формула (12), се получават показаните в таблица 1 резултати.

Таблица 1. Сравнение на изчислените стойности

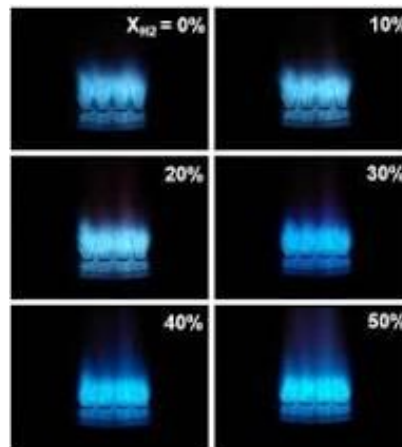
Концентрация CH ₄ / H ₂	Молярна част H ₂	Въздух $L_{st} \text{ m}^3$	$AFR_{mass} \text{ kg/mol}$
100 / 0	0	00000	17,01
90 / 10	0.1	8,81	17,43
80 / 20	0.2	8,09	17,71
70 / 30	0.3	7,38	18,07

Промени в поведението на пламъка

Изложените резултати в таблица 1 показват, че с увеличаване на водородното съдържание в газовата смес процесът на изгаряне на газо-водородната смес се нуждае от повече въздух за горене (AFR_{mass}) в топливno отношение. Това обстоятелство повлиява върху стехиометрията на окислението на H₂CNG газовете, като променя поведението на пламъка, топливните стойности, калоричността на газовата смес LHV_{mix} и въглеродните емисии в продуктите на изгарянето. Поведението на пламъка при увеличение на водородното съдържание е показано на фигура 1 и фигура 2.

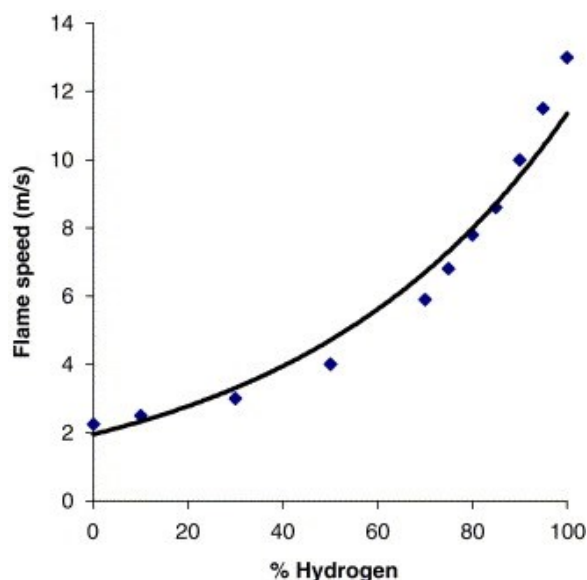


Фиг. 1. Изгаряне на 100% CH₄ и H₂CNG смес 45%/55%



Фиг. 2. Изгаряне на 100% CH₄ и H₂CNG смес 0-50%

Наблюдаваната промяна в пламъка се характеризира с неговото нарастване във височина, което се дължи на по-високата скорост на протичане на общия процес на горене като следствие от по-високата скорост на изгаряне на водорода. Примерите на фигури 1 и 2 са с по-високи концентрации (до 50%) от разглежданите в доклада (0-30%), което показва, че при увеличаване на концентрацията на водород в газовата смес с над 50%, скоростта на пламъка започва да расте експоненциално, докато при смеси до 30% промяната е управляема и контролируема, което няма да окаже чувствително влияние върху работата на газовите уреди, като в същото време се постига редуция на CO₂ емисиите. Паралелно със скоростта на пламъка се променят и топливните показатели LHV_{mix} на общата газо-водородна смес. На графика 1 е показана графично промяната на поведението на пламъка с увеличение на концентрацията на водород в газовата смес.



Графика 1. Нарастване на скоростта на ламинарното горене S_L с увеличаване на концентрацията на H₂

Скоростта на ламинарното горене при стехиометрична смес с коефициент на излишък на въздух ($\alpha=1$) се променя паралелно с температурата на горене на разглежданата газовата смес. В таблица 2 са изчислени температурните стойности на пламъка при ($\alpha=1$) и концентрация на водород 0-30% в газовата смес. При изчисленията за по-висока

точност е отчетено обстоятелството, че част от отделената топлина се изразходва за затопляне на продуктите на горенето (CO_2 , H_2O , и N_2). За начални температурни условия се приема $T=20^\circ\text{C}$ и налягане 1atm.

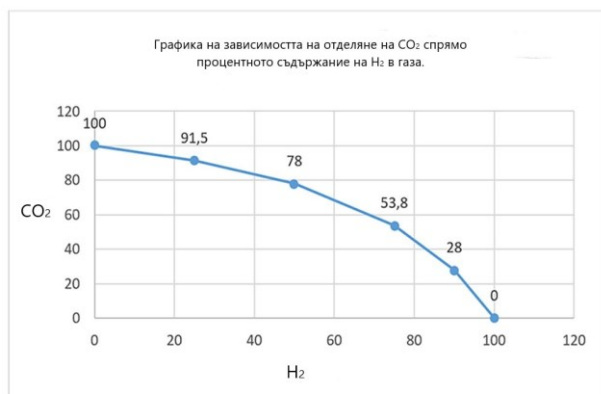
Таблица 2. Сравнение на изчислените стойности

Концентрация CH_4 / H_2	Температура на горене $^\circ\text{C}$	Температурна разлика спрямо CH_4	Скорост на пламъка S_f sm/s
100 / 0	1950 $^\circ\text{C}$	-	37-38
90 / 10	1962 $^\circ\text{C}$	+12 $^\circ\text{C}$	40-41
80 / 20	1975 $^\circ\text{C}$	+25 $^\circ\text{C}$	44-46
70 / 30	1990 $^\circ\text{C}$	+40 $^\circ\text{C}$	50-55

Данните, представени в таблица 2 показват, че скоростта на ламинарното горене и увеличената температура увеличават височината на пламъка вследствие на увеличаване на налягането и по-силното загряване на продуктите на горенето. Изгарянето на водорода в газодинамичната смес влияе положително върху отделянето на въглеродните емисии, но с увеличаване на съдържанието на водорода в общия обем на газовата смес се наблюдава спад в калоричността на общата газова смес LHV_{mix} .

Продукти на горенето на H_2CNG , нива на CO_2 и NO_x

На графика 2 е показана редукцията на въглеродните емисии при увеличаване на водородното съдържание в общия обем на изгорената газова смес.

Графика 2. Стойности на отделени CO_2

LHV – Долна топлина на изгаряне и продукти на горенето

LHV_{mix} на газовата смес при $\alpha=1$, се изчислява по формула (13) при стойности $\text{LHV}_{\text{H}_2} = 10,78 \text{ MJ/m}^3$ и $\text{LHV}_{\text{CH}_4}=35,8 \text{ MJ/m}^3$. Изчислените резултати са съпоставени в таблица 3, където може да се проследи намаляването на калоричността при изгаряне на разглежданите 0-30% газо-водородни смеси и намаляването на стойностите на CO_2 .

$$\text{LHV}_{\text{mix}} = x * 10,78 + (1 - x) * 35,8 \quad (13)$$

Таблица 3. Сравнение на изчислените стойности

Концентрация CH_4 / H_2	LHV_{mix} (MJ/m ³)	Увеличаване на NO_x (%)	CO_2 (kg/m ³)
100 / 0	35,5	-	1,96
90 / 10	33,30	+5-10%	1,76
80 / 20	30,80	+15-25%	1,57
70 / 30	28,29	+35-50%	1,37

Изводи

Данните от таблици (2) и (3) показват, че с увеличаване на водорода в газовата смес се променя стехиометрията на процеса във всяко отношение. Влиянието на изгарянето на водород върху образуваните емисии от азотни оксиди се увеличава рязко при концентрации над 30% в газовата смес, въпреки ниската температурна разлика спрямо смесите с 20% водородно съдържание. Това се дължи на необходимостта от по-голям дебит въздух за запазване на калоричността на горенето (таблица 1). Благодарение на постигането на по-високи температури на горене и увеличаване на скоростта на процеса, се постига оптимизация на общия процес на изгарянето, като същевременно процесът остава контролируем при концентрации около 20-30% водородно съдържание, което прави газоводородните смеси адаптивни към изискванията за нормална функционалност на газовите уреди. За газовите горелки с по-висок дебит и мощност тип А, по-високата скорост на процеса ще повлияе положително горенето, като позволява безаварийна работа и при променливи стойности на α , запазва стабилността на пламъка и не позволява неговото „откъсване“, дори и при работа с „по-бедни“ газови смеси. Нивата на калоричност са допустими, като смеси в 20% не биха оказали съществено влияние върху функционалността на газовите уреди и се постига значително намаляване на изхвърлянето на емисии въглерод.

Литература:

- Байкалов, Н., Раденков, В. (2024). Оценка на възможността за използване на водород в производствения процес на котли ПК-38-4 в ТЕЦ „МАРИЦА ИЗТОК 2“ ЕАД., Енергиен форум. 25.06-28.06 2024 Сборник доклади. София 2024. ISSN 2367-6728.
- Георгиев, Л., Лаков, Н. (2011). Анализ на възможностите за производство на електрическа енергия от различни енергийни източници, Девета научно-практическа сесия, София 02-03 май 2011 г., стр.135-141, ISSN 1314-8931
- Николов, Г. (2007). *Разпределение и използване на природен газ*, Юкономикс, София.
- Boyadjiev, M. (2020). *Analysis of the hydrogen concentration on networks for gas supply*, Sofia, 2020 ISBN 2682-952.
- Ilbas, M., Crayford, A.P., Yilmaz, I., Bowen, P.J., Syred, N. (2006). Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane air mixtures: an experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.12.007>
- Karadjov, M. (2021). Problems, opportunities and solutions for the gas supply of households in Bulgaria. *Min. and Geo. Sci.* 2.

Karadjov, M. (2022). Design, construction, maintenance and service of domestic hybrid systems using natural gas. *Mining and Geology* 9.

Menon, E. Shashi. Gas pipeline hydraulics / E. Shashi Menon. p. cm. Includes bibliographical references and index. ISBN 0-8493-2785-7 1. Natural gas pipeline--Design and construction. 2. Pipe--Hydrodynamics. I. Title. TN880.5.M455 2005 665.7'44--dc22

БДС EN 1555-1:2010 Пластмасови тръбопроводни системи за газоснабдяване. Полиетилен (PE). Част 1: Общи положения.

БДС EN 1555-2:2010 Пластмасови тръбопроводни системи за газоснабдяване. Полиетилен (PE). Част 2: Тръби.

Закон за техническите изисквания към продуктите (Обн. ДВ, бр. 86 от 1.10.1999 г., посл. доп., бр. 105 от 11.12.2020 г., в сила от 1.01.2021 г.)

Наредба № 6 от 25.11.2004 г. за технически правила и нормативи за проектиране, изграждане и ползване на обектите и съоръженията за пренос, съхранение, разпределение и доставка на природен газ (Обн. ДВ, бр. 107 от 7.12.2004 г., в сила от 7.12.2004 г.; изм. и доп., бр. 1 от 3.01.2012 г., бр. 30 от 1.04.2014 г.).